

### 316. Hugo Milrath: Über die Einwirkung von *as.* Benzylphenylhydrazin auf Harnstoff.

[Aus dem Chem. Laboratorium der K. K. Deutschen Universität in Prag.]

(Eingegangen am 16. Mai 1908.)

Seit einiger Zeit hatte ich mich mit der näheren Untersuchung der Reaktionsprodukte, die durch Zusammenschmelzen von reinem *as.* Benzylphenylhydrazin mit Harnstoff erhalten werden, beschäftigt. Obzwar meine diesbezüglichen Studien noch nicht beendet sind, sehe ich mich infolge des Erscheinens der Arbeit von K. Michaelis<sup>1)</sup> genötigt, vorläufig einige kurze Angaben über die bis jetzt von mir erhaltenen Resultate mitzuteilen.

Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit *as.* Benzylphenylhydrazin glaubt Michaelis das Diphenyl-dibenzyl-triazan erhalten zu haben. Bei dem Vergleiche seines Präparates mit der von Minunni<sup>2)</sup> auf gleichem Wege dargestellten Verbindung findet Michaelis, daß die beiden Reaktionsprodukte identisch sind. Er spricht ferner die Ansicht aus, daß bei der Triazanbildung aus *as.* Benzylphenylhydrazin und Harnstoff Benzylphenylsemicarbazid als Zwischenprodukt auftreten müßte. Michaelis versuchte nun, das bisher noch nicht bekannt gewesene Benzylphenylsemicarbazid darzustellen, wobei er im Prinzip die von O. Widman<sup>3)</sup> angegebene Methode benutzte. Als Schmelzpunkt seines Benzylphenylsemicarbazids führt er 103° an.

Die von mir gemachten Beobachtungen beim Schmelzen von Harnstoff mit *as.* Benzylphenylhydrazin sind aber ganz andere. Beim Erhitzen von 1 Mol. frisch dargestelltem, reinem *as.* Benzylphenylhydrazin mit 1 Mol. Harnstoff auf 175°, wobei anfangs zwei Schichten bemerkbar sind, habe ich nun, wie auch wohl zu erwarten war, das Benzylphenylsemicarbazid erhalten. Dasselbe schmilzt aber nicht wie Michaelis angibt, bei 103°, sondern bei 139—140°. Die Ausbeute betrug ungefähr 75% der Theorie.

0.2199 g Sbst.: 0.5581 g CO<sub>2</sub>, 0.1302 g H<sub>2</sub>O. — 0.2049 g Sbst.: 31.7 ccm N (20°, 749 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 69.7, H 6.2, N 17.4.

Gef. » 69.2, » 6.6, » 17.5.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann in Chloroform:

Gef. 232, 251. Ber. 241.

Einen weiteren Beweis dafür, daß Benzylphenylsemicarbazid vorlag, gab der Vergleich mit dem nach E. Fischers<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1427 [1908].

<sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. **27**, II, 242.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **26**, 2613 [1893].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **190**, 113 [1878].

Methode dargestellten Präparate. Es wurde ein Gemisch von äquimolekularen Mengen von salzsaurem *as.* Benzyl-phenyl-hydrazin und Kaliumcyanat in wäßriger Lösung gelinde erwärmt. Das sich abscheidende Produkt wurde durch Lösen in wenig Chloroform und nachheriges Ausfällen mit Äther gereinigt und zeigte den Schmp. 139°; diese Reinigung ist für das genannte Semicarbazid die vorteilhafteste. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wird der Körper nicht so leicht rein erhalten; dies erklärt, weshalb Michaelis den Schmp. um 36° zu tief gefunden hat.

Nach dem Erscheinen der Arbeit von Michaelis habe ich sofort das Benzyl-phenyl-semicarbazid nach seiner Angabe dargestellt. Es zeigte sich nun, daß das Rohprodukt gegen 92° schmolz; aber bereits nach einmaliger Reinigung durch Auflösen in wenig Chloroform und Fällen mit Äther stieg der Schmp. auf 136—138°.

Wenn nun Michaelis die Darstellung des bisher noch nicht bekannt gewordenen Benzyl-phenyl-semicarbazids vom Schmp. 139—140° genau nach meiner Vorschrift durch Erhitzen von 1 Mol. *as.* Benzyl-phenyl-hydrazin und 1 Mol. Harnstoff auf 175° mit reinen Präparaten, also mit frisch gereinigtem, nach Ofner<sup>1)</sup> von Benzyliden-benzyl-phenyl-hydrazon befreitem *as.* Benzylphenylhydrazin wiederholen will, so wird er sich überzeugen, daß er auf diese Weise ebenso wie ich Benzyl-phenyl-semicarbazid vom Schmp. 139—140° erhalten kann. Michaelis gibt selbst an, daß sein durch Schmelzen von Harnstoff und *as.* Benzylphenylhydrazin gewonnenes Triazan mit dem von Minunni erhaltenen Körper identisch ist. Ofner hat aber bereits vor vier Jahren bewiesen, daß die Substanz, die Minunni für ein Reaktionsprodukt des Hydrazins mit Harnstoff gehalten, nichts anderes als Benzyliden-benzyl-phenylhydrazon war.

Das Benzylphenylsemicarbazid zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchlorid eine himbeerrote Färbung; es ist in Alkohol, Benzol, Pyridin, Aceton, Essigester leicht löslich, unlöslich in Ligroin und Wasser. Beim Kochen des Benzylphenylsemicarbazids mit Essigsäureanhydrid erhielt ich nicht das gewünschte Acetylprodukt desselben, sondern, da Zersetzung eintrat, Diacetyl-benzyl-phenyl-hydrazin. Dasselbe habe ich auch durch  $\frac{3}{4}$ -ständiges Kochen von Essigsäureanhydrid mit *as.* Benzylphenylhydrazin gewonnen. Die beiden Acetylprodukte waren mit einander identisch. Der Schmelzpunkt der gereinigten Präparate lag bei 128°.

0.1481 g Sbst.: 13.5 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{17}H_{18}O_2N_2$ . Ber. N 9.9. Gef. N 10.2.

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chem. **25**, 593 [1904].

Das bisher noch nicht bekannte Diacetyl-benzyl-phenylhydrazin krystallisiert in glänzenden Nadeln und ist in Alkohol und Benzol leicht löslich, fast unlöslich in Ligroin.

Um das Diphenyl-dibenzyl-triazan zu erhalten, hat Michaelis äquimolekulare Mengen von Benzylphenylsemicarbazid mit freiem *as.* Benzylphenylhydrazin verschmolzen. Er erhielt durch Auflösen der Schmelze in heißem Alkohol nach dem Erkalten farblose Nadeln, die durch Umkrystallisieren aus Benzol oder auch Alkohol rein vom Schmp. 169° erhalten wurden. Michaelis schreibt diesem Körper auf Grund seiner Analyse die Konstitution eines Diphenyl-dibenzyl-diaminobiurets,  $(C_6H_5)(C_7H_7)N.NH.CO.NH.CO.NH.N(C_7H_7)(C_6H_5)$ , zu.

Ich vermisste bei diesem Versuche die Angabe der Reaktionstemperatur; Michaelis schreibt nur »verschmolzen«. Wie ich weiter unten zeigen will, erhält man nämlich bei erhöhter Temperatur (270°) einen anderen Körper als bei 170—180°. Beim Erhitzen von 1 Mol. Harnstoff mit 2 Mol. reinem *as.* Benzyl-phenyl-hydrazin auf 175°, Mengenverhältnisse, welche dem von Michaelis ausgeführten Versuche entsprechen, habe ich aber, wie ja eigentlich auch wohl zu erwarten ist, das Diphenyl-dibenzyl-carbazid,  $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix} > N.NH.CO.NH.N < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix}$ , erhalten und dieser Körper zeigt ebenfalls den Schmelzpunkt 169°.

Der Körper ist in Alkohol, Benzol, heißem Eisessig löslich; schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin, Wasser und Kalilauge, er zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid eine himbeerrote Färbung. Nach 1/2-stündigem Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid blieb der Körper unverändert.

Ich wiederholte nun auch den Versuch von Michaelis, indem ich äquimolekulare Mengen von Phenyl-benzyl-semicarbazid und freiem *as.* Benzyl-phenyl-hydrazin zusammenschmolz; die Reaktionstemperatur überstieg nicht 180°. Nach dem Erkalten nahm ich die Schmelze mit Alkohol auf. Der auskrystallisierende Körper wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt und schmolz dann bei 169°. Der Mischungsschmelzpunkt mit dem von mir dargestellten oben erwähnten Diphenyl-dibenzyl-carbazid lag ebenfalls bei 169°.

0.2264 g Sbst.: 0.6405 g CO<sub>2</sub>, 0.1364 g H<sub>2</sub>O. — 0.2307 g Sbst.: 0.6532 g CO<sub>2</sub>, 0.1325 g H<sub>2</sub>O. — 0.2110 g Sbst.: 26.0 ccm N (19.5°, 742 mm).

$C_{27}H_{26}ON_4$ . Ber. C 76.8, H 6.2, N 13.3.  
Gef. » 77.2, 77.2, » 6.7, 6.4, » 13.8.

Ich führte auch Versuche aus, bei denen das Reaktionsgemisch von *as.* Benzylphenylhydrazin und Harnstoff zuerst auf 170—180° bis zur Homogenität und dann auf 270° erhitzt wurde. Es resultierte dann ganz unabhängig von den molekularen Mengenverhältnissen innerhalb der Grenzen 2 : 1 bis 1 : 2 ein Körper, der nach öfterem Umkrystallisieren aus Äther und dann durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt, bei 167—168° schmolz. Diese Substanz ist leicht in Alkohol, Benzol, warmem Äther löslich. Von heißem Wasser und heißen verdünnten Säuren wird sie merklich gelöst; außerdem löst sie sich leicht in verdünnter Kalilauge schon in der Kälte. Trotz des fast gleichen Schmelzpunktes dieser Verbindung mit dem oben erwähnten Diphenyldibenzylcarbazon sind diese Substanzen nicht identisch. Der Mischungsschmelzpunkt lag bei 143°. Außerdem unterscheiden sie sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse. Die Analyse lieferte für den bei 270° entstandenen Körper die empirische Molekularformel  $C_{14}H_{12}N_2O$ .

0.1913 g Sbst.: 0.5240 g  $CO_2$ , 0.0930 g  $H_2O$ . — 0.2148 g Sbst.: 23.7 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{14}H_{12}N_2O$ . Ber. C 75.0, H 5.4, N 12.5.  
Gef. » 74.7, » 5.5, » 12.6.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann in Eisessig ergab 190 und 193; berechnet 224. Da diese Substanz auch mit Kalilauge titrierbar ist, konnte auch auf diese Weise das Molekulargewicht kontrolliert werden; für 0.1116 g Sbst. wurden 5.0 ccm  $\frac{N}{10}$ -Kalilauge verbraucht; das entspricht dem Molekulargewichte 223. Die Konstitution dieses Körpers ist noch nicht ganz sicher gestellt. Es wäre möglich, eine Meinung hierüber auszusprechen, doch will ich dies erst tun, bis ich auch hierfür sichere Beweise erbringen kann.

Ich habe mich davon überzeugt, daß die in der Harnstoff-Benzylphenylhydrazin-Schmelze bei 170—180° entstandenen Verbindungen, sowohl das Benzyl-phenyl-semicarbazid als auch das Dibenzyl-diphenyl-carbazid jedes für sich auf 270° erhitzt, den beschriebenen Körper vom Schmp. 167—168° liefern. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß bei 270° immer derselbe Körper entsteht.

Bei  $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen mit der 8—10-fachen Menge Essigsäureanhydrid lieferte dieser bei 270° entstandene Körper ein Monoacetylprodukt vom Schmp. 81—82°. Dasselbe ist aus Benzol oder Alkohol schön krystallisierend erhältlich.

Ferner wurde der Körper in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid behandelt. Es schied sich ein Öl ab, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisiert, lieferte

es breite, glasglänzende Nadeln vom Schmp.  $82^{\circ}$ . Die Stickstoffbestimmung sprach für ein Monobenzoylderivat. Die Verseifung mit  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge in methylalkoholischer Lösung zeigte 33.4%  $C_6H_5.CO$  an; ber. 32.0%.

Mit Dimethylsulfat und Lauge reagierte der Körper unter Bildung eines sehr schwer krystallisierbaren Öles, welches erst durch eine Kältemischung von fester Kohlensäure und Aceton krystallinisch erhalten werden konnte. Das Methylprodukt ist in Benzol, Äther, Chloroform löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig.

Überblicken wir das Tatsachenmaterial bezüglich der Schmelzversuche von Harnstoff mit reinem *as.* Benzylphenylhydrazin bzw. von Benzylphenylsemicarbazid mit der genannten Base, so ergibt sich Folgendes: Michaelis findet hierbei einen Körper, der bei  $169^{\circ}$  schmilzt und dem er bloß auf Grund der Analyse die Konstitution eines Dibenzyl-diphenyl-diaminobiurets zuschreibt. Nach meinen Versuchen entsteht bei der gleichen Reaktion ein Körper, der ebenfalls bei  $169^{\circ}$  schmilzt, und dem ich auf Grund der Analysen die Struktur des Dibenzyl-diphenyl-carbazids zuschreibe; hierfür spricht auch die Entstehungsweise. Bei höherer Temperatur bildet sich ein Körper, dessen Schmelzpunkt bei  $167-168^{\circ}$  liegt und dem die Molekularformel  $C_{14}H_{12}N_2O$  zukommt. Die von Michaelis aufgestellte Formel weicht in Bezug auf den Prozentgehalt der einzelnen Bestandteile von der von mir vertretenen um  $-2.7$  bzw.  $-4.5\%$  im Kohlenstoff und um  $+2.6$  bzw.  $+1.8\%$  im Stickstoff ab, so daß man genötigt wäre anzunehmen, daß je nach den Temperaturbedingungen bei dieser Reaktion drei von einander verschiedene, aber bei fast gleicher Temperatur schmelzende Substanzen entstehen. Dies erscheint mir im höchsten Grade unwahrscheinlich. Ich glaube deshalb annehmen zu können, daß die von Michaelis dargestellte Verbindung doch mit einer der von mir gewonnenen identisch sein dürfte. Es wird Michaelis nicht schwer fallen, durch nachträgliche Prüfung seines Körpers und Vergleich mit den Eigenschaften der von mir beschriebenen Verbindungen die Aufklärung hierfür zu finden.

Die Untersuchungen, für deren Anregung ich Hrn. Prof. Dr. Guido Goldschmiedt den verbindlichsten Dank ausspreche, werden fortgesetzt. Ich möchte mir hiermit gleichzeitig das skizzierte Arbeitsgebiet reserviert haben.